



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 10 811 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 10 811.0
㉔ Anmeldetag: 11. 3. 1999
㉕ Offenlegungstag: 21. 9. 2000

㉙ Int. Cl.⁷:
C 08 F 297/00
C 08 F 297/04
C 08 F 8/12
C 08 F 8/14
C 08 F 8/18

DE 199 10 811 A 1

㉚ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉛ Erfinder:
Ober, Christopher, Prof. Dr., Ithaca, N.Y., US; Böker,
Alexander, 95445 Bayreuth, DE; Reihs, Karsten, Dr.,
50968 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉜ Hydrophilisierbare Blockcopolymere

㉝ Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophilisierbare Blockcopolymere mit Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropylreste aufweisenden Seitenketten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

DE 199 10 811 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophilisierbare Blockcopolymere mit Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropoylreste aufweisenden Seitenketten, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

- 5 Aus Macromolecules 29 (1996) 1229 sind Diblockcopolymere aus deuteriertem Styrol und Isopren bekannt, die Heptafluorbutyrylseitenketten aufweisen. Oberflächen, die derartige Blockcopolymere aufweisen, sind extrem hydrophob, sie weisen Randwinkel größer 100° für Wasser auf. Die in Macromolecules 29 (1996) 1229 beschriebenen Polymere zeigen bis zu einer Temperatur von 430°C keinen Gewichtsverlust.

- Es wurde nun gefunden, daß sich in analoger Weise Blockcopolymere mit Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropoylseitenketten herstellen lassen. Die fluorierten Seitengruppen dieser Polymere lassen sich bei Temperaturen weit unterhalb der Zersetzungstemperatur des Blockcopolymeren quantitativ abspalten. Dadurch ist es möglich, die Hydrophilie von Oberflächen, die solche Blockcopolymere mit fluorierten Seitengruppen enthalten, gezielt zu verändern. Es lassen sich so Oberflächen mit strukturierter Hydrophilie erzeugen. Weiterhin lassen sich die hydrophilierten Bereiche der Oberfläche durch erneute Umsetzung mit Trifluoressigsäure oder Pentafluorpropionsäure bzw. deren Derivaten wieder hydrophobieren.

- 15 Gegenstand der Erfindung sind hydrophilisierbare Blockcopolymere mit Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropoylreste aufweisenden Seitenketten. Bevorzugt handelt es sich dabei um Blockcopolymere, die mindestens einen Block A aus polymerisierten Einheiten monoethylenisch ungesättigter Monomere und mindestens einen Block B aus polymerisierten Isopreneinheiten, die durch Hydrolyse von ungesättigten Doppelbindungen und Veresterung mit Trifluoressigsäure oder Pentafluorpropionsäure erhaltene Seitenketten aufweisen, enthalten.

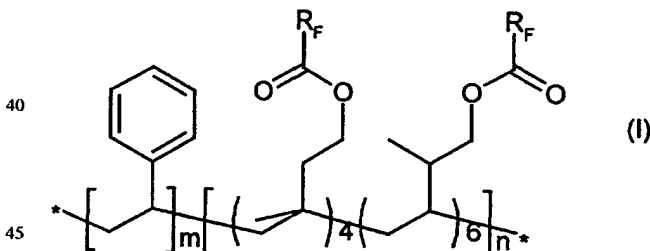
- 20 Bevorzugt sind mindestens 20 mol%, besonders bevorzugt 30 bis 80 mol% der ungesättigten Doppelbindungen in Block B in Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropoylreste aufweisende Seitengruppen umgewandelt. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform sind die ungesättigten Doppelbindungen zu 100 mol% in Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropoylreste aufweisende Seitengruppen umgewandelt.

- 25 Vorzugsweise beträgt in den erfindungsgemäßen Blockcopolymeren das Molverhältnis der in Block A- und Block B enthaltenen Monomereinheiten mindestens 1 : 2. Besonders bevorzugt beträgt das Molverhältnis mindestens 3 : 1, ganz besonders bevorzugt mindestens 4 : 1.

- Vorzugsweise leiten sich die Blöcke A in den erfindungsgemäßen Blockcopolymeren ab von α -Olefinen, Vinylaromaten, monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Amiden oder Anhydriden, besonders bevorzugt von Ethylen, Propylen, Butadien, Styrol, (Meth)acrylsäure, deren Estern oder Amiden, Maleinsäureanhydrid oder Vinylacetat, ganz besonders bevorzugt von Styrol.

- Die Blöcke B leiten sich von Isopreneinheiten ab. Bevorzugt weisen sie eine statistische Verteilung von 1,2- und 3,4-verknüpften Isopreneinheiten auf. Bevorzugt weist jeder Block B mindestens 50, besonders bevorzugt mindestens 100, ganz besonders bevorzugt mindestens 150 Isopreneinheiten auf.

- 35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entsprechen die erfindungsgemäßen Blockcopolymere der Formel (I)



wobei

m eine ganze Zahl ≥ 200 ,

n eine ganze Zahl ≥ 100 und

- 50 R_F einen Trifluormethyl- oder Pentafluorethylrest bedeuten.

- Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere. Zu ihrer Herstellung wird ein ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Isopreneinheiten enthaltendes Blockcopolymer, das mindestens einen Block A aus polymerisierten Einheiten monoethylenisch ungesättigter Monomere und mindestens einen Block B aus polymerisierten Isopreneinheiten enthält, hydroxyliert und die durch die Hydroxylierung entstandenen OH-Gruppen werden durch Trifluoressigsäure oder Pentafluorpropionsäure oder deren Derivate verestert.

- 55 Ausgangspunkt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere sind Blockcopolymere, die ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Isopreneinheiten enthalten und mindestens einen Block A aus polymerisierten Einheiten monoethylenisch ungesättigter Monomere und mindestens einen Block B aus polymerisierten Isopreneinheiten aufweisen. Die Herstellung solcher Polymeren ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in Macromolecules 30 (1997) 2556 oder Macromolecules 30 (1997) 1906 beschrieben.

- Die in den Isopreneinheiten dieser Polymeren noch enthaltenen Doppelbindungen werden zunächst bevorzugt zu mindestens 20 mol%, besonders bevorzugt 30 bis 80 mol%, in einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform zu 100 mol% hydroxyliert. Bevorzugt erfolgt die Hydroxylierung der ungesättigten Doppelbindungen durch Hydroborierung in einem oxidierenden Medium. Hierfür wird bevorzugt wäßrige Alkalilauge, besonders bevorzugt NaOH in einer Konzentration von 4 bis 8 Mol/l in Kombination mit Wasserstoffperoxid, besonders bevorzugt einer 30 Gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt. Als Hydroborierungsmittel wird bevorzugt 9-Borabicyclo[3,3,1]nonan verwendet.

Nachdem der gewünschte Anteil an Doppelbindungen in endständige Hydroxylgruppen umgewandelt wurde, werden diese unter üblichen Veresterungsbedingungen in Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropoylreste aufweisende Seitengruppen

pen umgewandelt. Vorzugsweise werden zur Veresterung die Säurechloride der Trifluoressigsäure bzw. Pentafluorpropionsäure eingesetzt, die in bekannter Weise hergestellt werden können. Die Veresterung erfolgt vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Tetrahydrofuran, bevorzugt bei Temperaturen $< 50^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt 15 bis 30°C .

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Formkörper und Beschichtungen, die die erfindungsgemäßen Blockcopolymere enthalten.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere eignen sich hervorragend zur Beschichtung der Oberfläche von Kunststoffartikeln. Die Beschichtung kann beispielsweise erzeugt werden, indem die erfindungsgemäßen Blockcopolymere auf die gegebenenfalls mit einem Primer vorbehandelten Oberflächen der Artikel aufgebracht werden.

Wenn der zu beschichtende Kunststoff wenigstens zum Teil aus den gleichen Monomeren aufgebaut ist wie Block A der erfindungsgemäßen Blockcopolymere. Wird in der Regel eine ausreichende Haftung der Beschichtung auch ohne Vorbehandlung der Oberfläche erzielt.

Die Beschichtungen, deren Dicke vorzugsweise im Bereich von 1 bis $10\text{ }\mu\text{m}$ liegt, können nach den dem Fachmann geläufigen Methoden aufgebracht werden, beispielsweise durch Rakeln, Coextrusion, Sprühbeschichten oder Tauchen.

Überraschenderweise ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen Blockcopolymere in die Kunststoffmasse einzuarbeiten, aus der der zu beschichtende Formkörper hergestellt wird, da die erfindungsgemäßen Blockcopolymere an die Oberfläche des Formteils migrieren. Die einzuarbeitende Menge an erfindungsgemäßigem Blockcopolymer sollte dazu der für eine Beschichtung der gewünschten Dicke notwendigen Menge entsprechen.

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Blockcopolymere (und sie enthaltende Oberflächen) durch Wärmeeinwirkung hydrophilierbar, d. h. die Esterbindung der fluorierten Seitenketten wird durch Wärmeeinwirkung gespalten. Als Folge wird der entsprechende Teil der Oberfläche hydrophil. Sofern diese Wärmeeinwirkung gezielt und genau lokalisiert erfolgt, wie dies beispielsweise mit Hilfe von Laserlicht möglich ist, kann die Hydrophilierung der Oberfläche an vorher genau bestimmten Stellen erfolgen. Dies ermöglicht eine laterale Strukturierung der Hydrophilie der Oberfläche, die zur Informationsspeicherung eingesetzt werden kann, oder auch zur Kennzeichnung der Oberfläche bzw. des Kunststoffes oder des daraus hergestellten Formteils.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polymere ist, daß die bei der Wärmeeinwirkung entstehenden niedermolekularen Spaltprodukte unter den Reaktionsbedingungen verdampft werden und somit leicht von der Oberfläche des Polymeren entfernt werden können.

An den hydrophilierten Stellen ist auch eine Adsorption hydrophiler Substanzen oder eine chemische Reaktion mit gegenüber Hydroxylgruppen reaktiven Substanzen möglich. Beispielsweise läßt sich durch eine erneute Umsetzung der hydrophilierten Bereiche mit Trifluoressigsäure bzw. Pentafluorpropionsäure oder deren Derivaten die Oberfläche wieder hydrophobieren. Dies ermöglicht die Herstellung von Formteilen, die Oberflächen aufweisen, deren Hydrophilie reversibel verändert werden kann.

An den hydrophilierten Stellen der Oberfläche lassen sich beispielsweise auch Farbstoffe anlagern. So können beispielsweise durch Umsetzung mit einem Fluoreszenzfarbstoff auf einfache Art Markierungen auf der Oberfläche angebracht werden, beispielsweise auf Kunststoffen oder Formteilen aus Kunststoff, um deren Herkunft oder Zusammensetzung zu kennzeichnen, was beispielsweise für das Recycling dieser Materialien bzw. Gegenstände genutzt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere lassen sich auch zur Herstellung wiederverwendbarer Druckplatten einsetzen. Dazu werden Druckplatten mit den erfindungsgemäßen Blockcopolymeren ausgerüstet, beispielsweise beschichtet, und die Oberfläche der Druckplatte durch gezielte lokale Wärmeeinwirkung strukturiert, so daß die die Druckfarbe aufnehmenden Bereiche der Oberfläche hydrophiliert sind. An den hydrophilen Stellen können dann die Druckfarbstoffe angelagert werden. Nach der Beendigung einer Druckserie kann dann, vorzugsweise nach Entfernen von Farbstoffresten, die zum Druck verwendete Oberfläche durch erneute Hydrophobierung mit Trifluoressigsäure bzw. Pentafluorpropionsäure oder deren Derivaten regeneriert werden und kann erneut beschrieben bzw. strukturiert werden.

Zur Hydrophilierung der erfindungsgemäßen Blockcopolymeren bzw. von Oberflächen, die die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren enthalten, werden die entsprechenden Stellen bis maximal 20 Kelvin, bevorzugt maximal 60 Kelvin, besonders bevorzugt maximal 90 Kelvin unterhalb der Zersetzungstemperatur des Blockcopolymeren ohne fluorierte Seitenketten erhitzt. Diese Zersetzungstemperatur kann auf einfache Weise durch gängige Methoden, z. B. Thermogravimetrie, ermittelt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Blockcopolymere bzw. die zu hydrophilierenden Bereiche der Oberfläche auf Temperaturen von 33 bis 350°C erhitzt. Die Dauer der Wärmeeinwirkung ist von der gewählten Temperatur abhängig. Im Durchschnitt ist jedoch eine Behandlungsdauer von 5 bis 120 Minuten, bevorzugt 15 bis 60 Minuten ausreichend.

Ist eine laterale Strukturierung der Oberfläche beabsichtigt, wird man für die Hydrophilierung bevorzugt Laser einsetzen oder die Oberfläche durch eine die gewünschte Strukturierung im Negativ wiedergebende fotografische Maske belichten.

Beispiele

Beispiel 1

Durch anionische Polymerisation von Styrol und Isopren im molaren Verhältnis 1 : 2 bei -78°C in Tetrahydrofuran, initiiert durch sec.-Butyllithium, wird ein Blockcopolymer von Polystyrol und Polyisopren hergestellt.

10 g des Blockcopolymeren werden in Tetrahydrofuran gelöst und bei einer Temperatur von -15°C mit 67 ml 9-Borabicyclo[3,3,1]nonan behandelt und mit 7 ml 6 N NaOH und 14 ml 30 Gew.-%igem Wasserstoffperoxid aufgearbeitet. Das hydroxylierte Blockcopolymer wird durch Fällen mit Methanol/Wasser isoliert. Die im Blockcopolymer enthaltenen ungesättigten Doppelbindungen werden quantitativ hydroxyliert.

5 g des hydroxylierten Blockcopolymeren werden in Tetrahydrofuran gelöst und bei 25°C mit 0,1 bis 0,2 g Pentafluor-

DE 199 10 811 A 1

orpropionsäurechlorid 24 Stunden lang behandelt. Danach wird das veresterte Blockcopolymer durch Fällern mit Methanol/Wasser isoliert.

Beispiel 2

5

Analog Beispiel 1 wird ein Blockcopolymer von Polystyrol und Polyisopren im molaren Verhältnis 3 : 1 hergestellt und modifiziert.

Beispiel 3

10

Analog Beispiel 1 wird ein Blockcopolymer von Polystyrol und Polyisopren im molaren Verhältnis 4 : 1 hergestellt und modifiziert.

Die in Beispiel 1 bis 3 erhaltenen Blockcopolymere werden durch zwanzigminütiges Erhitzen auf die in Tabelle 1 angegebene Temperatur hydrophiliert. Der Gehalt an abgespaltenen Seitengruppen und die angegebenen Temperaturen werden durch Thermogravimetrie ermittelt. Die Änderung der Hydrophilie wird durch die Messung der Vorrück-Randwinkel von Wassertropfen ermittelt. Tabelle 2 zeigt die Erhöhung der Hydrophilie nach Erhitzen.

Tabelle 1

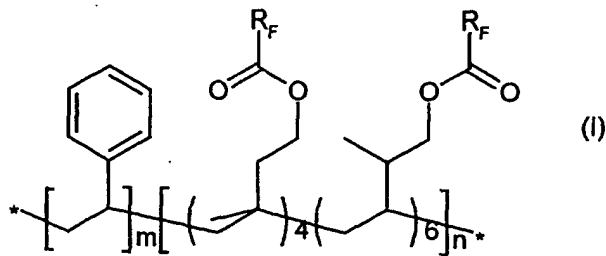
Beispiel	Temperatur der Abspaltung	Abspaltung Seitengruppen (berechnet / gemessen)	Zersetzungstemperatur des Blockcopolymers
1	340°C	56 / 61 Gew.-%	419°C
2	338°C	40 / 39 Gew.-%	417°C
3	341°C	30 / 30 Gew.-%	420°C

Tabelle 2

Beispiel	Vorrückrandwinkel von Wasser vor dem Erhitzen	Vorrückrandwinkel von Wasser nach dem Erhitzen
1	109°	88°
2	110°	89°
3	105°	85°

Patentansprüche

- Blockcopolymere mit Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropylseitengruppen.
- Blockcopolymere gemäß Anspruch 1, die mindestens einen Block A aus polymerisierten Einheiten monoethylenisch ungesättigter Monomere und mindestens einen Block B aus polymerisierten Isopreneinheiten, die durch Hydrolyse von ungesättigten Doppelbindungen und Veresterung mit Trifluoressigsäure oder Pentafluorpropionsäure erhaltene Seitengruppen aufweisen, enthalten.
- Blockcopolymere gemäß Anspruch 2, in denen mindestens 20 mol% der ungesättigten Doppelbindungen in Block B in Trifluoracetyl- oder Pentafluorpropylreste aufweisende Seitengruppen umgewandelt sind.
- Blockcopolymere gemäß Anspruch 2 oder 3, in denen das Molverhältnis der in Block A und Block B enthaltenen Monomereinheiten mindestens 1 : 2 beträgt.
- Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, in denen sich Block A von α -Olefinen, Vinylaromaten, monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Amiden oder Anhydriden ableitet.
- Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, in denen Block B eine statistische Verteilung von 1,2- und 3,4-verknüpften Isopreneinheiten aufweist.
- Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6, in denen Block B mindestens 50 Monomereinheiten aufweist.
- Blockcopolymere gemäß Anspruch 1, die der Formel (I)



entsprechen, worin

m eine ganze Zahl ≥ 200 ,

n eine ganze Zahl ≥ 100 und

R_F einen Trifluormethyl- oder Pentafluorethylrest bedeuten.

9. Verfahren zur Herstellung der Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem ein ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Isopreneinheiten enthaltendes Blockcopolymer, das mindestens einen Block A aus polymerisierten Einheiten monoethylenisch ungesättigter Monomere und mindestens einen Block B aus polymerisierten Isopreneinheiten enthält, hydroxyliert wird und die durch die Hydroxylierung entstandenen Hydroxylgruppen durch Trifluoressigsäure oder Pentafluorpropionsäure oder deren Derivate verestert werden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, bei dem die Hydroxylierung der ungesättigten Doppelbindungen durch Hydroborierung in einem oxidierenden Medium erfolgt.

11. Formkörper enthaltend Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

12. Beschichtungen enthaltend Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

13. Informationsspeicher, dessen Oberfläche Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 aufweist.

14. Wiederverwendbare Druckplatte, deren Oberfläche Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 aufweist.

15. Verwendung der Blockcopolymere gemäß Anspruch 1 bis 8 zur Herstellung von Formteilen, die Oberflächen aufweisen, deren Hydrophilie reversibel verändert werden kann.

16. Verwendung der Blockcopolymere gemäß Anspruch 1 bis 8 zur Kennzeichnung von Kunststoffen.

- Leerseite -